

Helsinki 18.11.2004

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT



Hakija
Applicant

Outokumpu Oyj
Espoo

Patenttihakemus nro
Patent application no

20031615

Tekemispäivä
Filing date

07.11.2003

Kansainvälinen luokka
International class

C22B

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä kuparin poistamiseksi sinkkisulfaattiliuoksesta"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.


Pirjo Kaila
Tutkimussihteeri

Maksu 50 €
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Csoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

MENETELMÄ KUPARIN POISTAMISEKSI SINKKISULFAATTILIUOKSESTA

KEKSINNÖN ALA

- 5 Keksintö kohdistuu menetelmään kuparin poistamiseksi kloridipitoisesta sinkkisulfaattiliuoksesta. Sinkkisulfaattiliuos muodostetaan liuottamalla sinkkipitoista materiaalia rikkihappopitoisen liuoksen avulla. Muodostettu sinkkisulfaattiliuos johdetaan liospuhdistukseen, jonka ensimmäinen vaihe on kuparinpoisto.

10

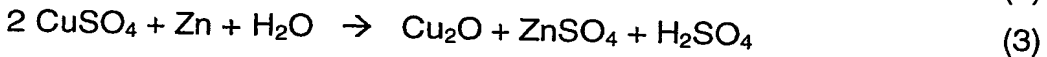
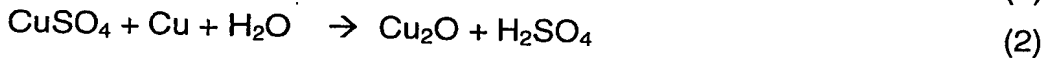
KEKSINNÖN TAUSTA

- Hydrometallurgisessa sinkinvalmistusprosessissa sinkkipitoinen malmi rikastetaan, pasutetaan ja liuotetaan rikkihappoon. Ainakin osa sinkkirikasteesta voidaan liuottaa myös suoraan ilman pasutusta.
- 15 Liuotuksessa vapautuu sinkin ohella myös mm. kuparia, kobolttia, nikkeliä ja kadmiumia. Perinteisesti nämä metallit eli epäpuhtaudet poistetaan tai erotetaan väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta pelkistämällä sinkkipulverilla liospuhdistusprosessissa. Metallien erottaminen voidaan suorittaa yhdessä tai useammassa vaiheessa saostusreaktoreissa tai vastaavissa. Em.
- 20 metallien poistamisen jälkeen sinkki pelkistetään liuoksesta elektrolyytisesti. Epäpuhtaudet täytyy poistaa sinkkisulfaattiliuoksesta liospuhdistusvaiheissa, jotta aikaansaadaan onnistunut ja tehokas elektrolyysi sinkin pelkistämiseksi. Sinkin raaka-aine voi myös sisältää kloridia ja tämä on poistettava sinkkisulfaattiliuoksesta tietylle tasolle ennen elektrolyysiä, jossa
- 25 se aiheuttaa mm. korroosio- ja työhygieniaongelmia.

- Kuparin erottaminen sinkkisulfaattiliuoksesta on tärkeää, sillä elektrolyysissä kupari saostuu sinkin mukana katodille, jolloin syntyy epäpuhdasta sinkkiä. Lisäksi kupari saattaa aiheuttaa paikallisparien syntymistä, mikä alentaa
- 30 virtahyötysuhdetta. Perinteisesti kupari sementoidaan sinkkipulverin avulla joko erillisessä kuparinpoistovaiheessa tai yhdessä koboltin ja kadmiumin kanssa. Sementointi on sähkökemiallinen vaihtoreaktio, jossa jalompi metalli

saostuu ja epäjalompi liukenee. Kun kupari saostetaan erillisessä vaiheessa, on edullista jättää pieni määrä kuparia liuokseen seuraavia liuospuhdistusvaiheita varten, sillä pieni kuparimäärä on eduksi erityisesti koboltin saostusvaiheessa. Kuparin sementointivaiheessa tapahtuu mm.

5 seuraavia reaktioita:



Saostettu kuparisakka voidaan käyttää raaka-aineena esimerkiksi
10 kuparisulatossa.

Liuospuhdistuksen toinen vaihe on yleensä koboltin ja nikkelin erotus. Tässä vaiheessa käytetään usein sinkkipulverin lisäksi lisäreagenssina arseeni- tai
15 antimonyyhdisteitä. Nikkelin ja koboltin saostuminen edellyttää kuitenkin kuparin olemassaoloa liuoksessa. Viimeisenä puhdistusvaiheena on yleensä kadmiumin poisto.

Kuten aikaisemmin on todettu, sinkkisulfaattiliuoksessa olevan kloridin määrä on alennettava tietylle tasolle (yleensä alle 200 mg/l) ennen kuin liuos
20 johdetaan elektrolyysiin. Kun sinkkisulfaattiliuos valmistetaan rikasteesta, joka ensin pasutetaan, poistuu kloori suurimmaksi osaksi jo pasutuksen yhteydessä. Eri rikasteista pyritään muodostamaan sellainen rikasteseos, että syntyvän liuoksen Cl-pitoisuus ei nouse liian korkeaksi. Ilman pasutusta tapahtuvien suoraliuotusprosessien yleistymisen jälkeen Cl-poisto on ja tulee
25 olemaan tarpeellinen prosessivaihe.

Sinkkisulfaattiliuoksen liuospuhdistuksessa tarvittavan sinkkipulverin määrä on laitoksesta riippuen 2 – 10 % prosessin tuotannosta. Näin kulutettu sinkki
30 pitää valmistaa elektrolyysissä uudelleen, joten se lisää merkittävästi sähkön tarvetta. Tuotetun sinkin määrä on myös vastaavasti pienempi.

Koska uudelleen valmistettavan sinkin kustannus on merkittävä, on sementoinnissa käytettävän sinkkipulverimäärän pienentämiseksi etsitty erilaisia keinoja. EP-hakemusjulkaisussa 134644 on esitetty, että epäpuhtausmetallien erottamisasteen parantamiseksi ja sinkkipulverimäärän pienentämiseksi liuokseen johdetaan jotain flokkulanttia. Sopivan sinkkipulverimäärän syöttöä on myös pyritty kontrolloimaan redox-potentiaalisäädöllä, joka on mainittu mm. US-patentissa 4,252,622.

AU-patentissa 536376 on mainittu, että sinkkipulverisementoinnin lisäksi kuparia voidaan poistaa sinkkisulfaattiliuoksesta sementoimalla metallisella raudalla, teräksellä, sulfidisaostuksella tai saostamalla emäksisenä sulfaattina sekä neste-nesteuutolla ja ioninvaihdolla. Patentissa ei kuitenkaan kuvata tämän lauseen lisäksi mitään muuta menetelmää kuin sinkkipulverisementointia.

Kirjassa Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, VCH Verlagsgesellschaft & Co, Germany 1996, Vol. 28A, on mainittu osassa Zinc; Graf, G., s. 524, että sinkkiä jalompien metallien poisto sinkkisulfaattiliuoksista ioninvaihtajien avulla on vielä kehitysvaiheessa.

US-patentissa 4,004,174 on kuvattu kloridin poistoa sinkkisulfaattiliuoksesta. Sen mukaisesti kloridia sisältävään sinkkisulfaattiliuokseen johdetaan yksiarvoista kuparia, joka pH:ssa alle 2,6 muodostaa kuparikloridia, joka saostuu liuoksesta. Yksiarvoista kuparia saadaan liuokseen esimerkiksi johtamalla liuokseen kupari(II)sulfaattia ja sinkkipulveria. Sinkkipulverin sijasta voidaan käyttää myös kuparipulveria. Eräs vaihtoehto on syöttää liuokseen yksiarvoista kuparioksidia Cu_2O . Kun liuokseen syötetään suoraan kupari(I)oksidia, säästytään sinkkipulverin syötöltä kloridinpoistovaiheeseen. Tällöin Cu_2O valmistetaan kloridinpoistossa syntyvästä kuparikloridista esimerkiksi natriumhydroksidin avulla. Kloridinpoiston jälkeen liuokseen pitää vielä jäädä kaksiarvoista kuparia 0,5 g/l, joka pelkistetään sinkkipulverin avulla yksiarvoiseksi. Cl-poistosta tuleva liuos johdetaan kuparinpoisto-

vaiheeseen ja Cl-poiston yhteydessä muodostunut liukoinen (kaksiarvoinen) kupari saostetaan sinkkipulverisaostuksella. Esimerkeissä menetelmää on käytetty galvanointipölyjen käsittelyssä ja prosessissa ei kuparia ole luontaisesti mukana.

5

KEKSINNÖN TARKOITUS

Nyt kehitetyn menetelmän tarkoituksena on poistaa kuparia selektiivisesti väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta sellaisen kiinteän erotusmateriaalin avulla, jolla on kuparille selvästi suurempi affiniteetti kuin sinkille.

10 Menetelmän avulla voidaan oleellisesti vähentää sinkkipulverin käyttöä sinkkisulfaattiliuoksen liuospuhdistuksen yhteydessä. Menetelmä soveltuu yhdistettäväksi liuospuhdistuksen osavaiheena tapahtuvan kloridinpoiston kanssa.

15 KEKSINNÖN YHTEENVETO

Keksinnön mukaisen menetelmän oleelliset tunnusmerkit käyvät esille patenttivaatimuksista.

20 Keksinnön mukaisessa menetelmässä kupari poistetaan väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta ioninvaihtimen tai muun kiinteän selektiivisen erotusmateriaalin avulla, jolla on kuparille selvästi suurempi affiniteetti kuin sinkille.

Ioninvaihto on yksi tapa erottaa ja ottaa talteen ionimuodossa olevat metallit 25 liuoksista. Menetelmässä ioninvaihtimet ottavat liuoksesta tiettyjä ioneja ja luovuttavat niiden tilalle ekvivalentin määrän toisia ioneja. Suurin osa markkinoilla olevista orgaanisista ioninvaihtohartseista on poly(styreeni-divinyylibentseeni)runkoisia (PS-DVB)-hartseja. Koska kyseisellä polymeerillä ei ole luontaisia ioninvaihto-ominaisuuksia, niihin täytyy lisätä 30 ioninvaihto-ominaisuuksia omaavia funktionaalisia ryhmiä. Yksi orgaanisten ioninvaihtohartsien ryhmästä on kelatoivat ioninvaihtohartsit, joiden rakenteessa on ryhmiä, jotka voivat muodostaa komplekseja tiettyjen

metallien kanssa. Suurin osa kaupallisista kelatoivista ioninvaihtimista ja muista erotusmateriaaleista on polymeeripohjaisia, jolloin niiden pinnalle on kiinnittynyt kompleksinmuodostajia tai kelatoivia ryhmiä. Selektiivisellä kiinteällä erotusmateriaalilla tarkoitetaan lähinnä ioninvaihtimen tyyppisesti toimivia ja käytettäviä materiaaleja, jotka eivät kirjaimellisesti ota liuoksesta ioneja ja vaihda niitä toiseen, vaan erotusmateriaali voi olla selektiivinen esimerkiksi jollekin hapolle tai suolalle. Siten erotusmateriaali voi ottaa liuoksesta esimerkiksi rikkihappoa tai kuparisulfaattia. Koska jako ioninvaihtimen ja selektiivisen erotusmateriaalin välillä on toistaiseksi selkiintymätön, käytetään tekstissä tästä eteenpäin nimitystä ioninvaihdin ja sillä tarkoitetaan molempia ryhmiä.

Yleisesti kelatoivat hartsit ovat erittäin selektiivisiä sekä raskasmetalleille että arvometalleille. Arvometalleilla tarkoitetaan tässä yhteydessä paitsi jalometalleja myös muita metalleja kuten ei-rautametalleja. Sen lisäksi kelatoivat hartsit ovat kalliita ja kinetiikaltaan hitaita. Eräät kehitetyt silikarunkoiset kelatoivat ioninvaihtimet ovat pitkäikäisiä ja niillä on suuri dynaaminen kapasiteetti. Ne on kehitetty mm. poistamaan ja erottamaan metalleja ja metallikomplekseja selektiivisesti vesiliuoksista ja orgaanisista liuoksista.

Erityisen merkittävä etu silikarunkoisilla ioninvaihtimilla on se, että ne eivät turpoa eivätkä kutistu suolaliuoksissa. Ne ovat siten selvästi kestävämpiä osmoottista shokkia vastaan kuin polymeeriset ioninvaihtimet, joilla turpoaminen ja kutistuminen ovat ongelmia etenkin väkevissä suolaliuoksissa. Tilavuuden pysyminen muuttumattomana on myös tärkeä etu, kun ioninvaihtoprosessi toteutetaan kolonneissa. Silikarunkoisilla ioninvaihtimilla kolonneihin ei tarvitse jättää tyhjää tilaa ioninvaihtimen turpoamiselle kuten polymeerisillä ioninvaihtimilla.

Nyt on kehitetty menetelmä kelatoivan piirunkoisen ioninvaihtimen käyttämiseksi kuparin poistoon väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta. Väkevällä

sinkkisulfaattiliuoksella tarkoitetaan liuosta, jonka sinkkipitoisuus on luokkaa 30-200 g Zn/l ja kuparipitoisuus esimerkiksi luokkaa 100–2000 mg/l. Valmistajat tarjoavat useampia ioninvaihtimia, jotka ovat selektiivisiä kuparin suhteen, mutta tässä tapauksessa ioninvaihtimen tulee olla hyvin selektiivinen, sillä on huomioitava, että liuoksessa sinkin määrä voi olla jopa 300-kertainen kuparin määrään verrattuna. Selektiivisellä ioninvaihtimella tarkoitetaan erityisesti sitä, että ioninvaihdin ei poista liuoksesta sinkkiä. Kelatoivien ioninvaihtimien joukosta on löytynyt vaihtoehtoja, jotka ovat erittäin selektiivisiä erityisesti kuparille, ja jotka kestävät hajoamatta erityisen hyvin happamia, mutta myös emäksisiä olosuhteita. On todettu, että kupari saadaan poistettua selektiivisesti väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta, jonka kuparipitoisuus on korkea, käyttämällä piirunkoista ioninvaihdinta, jonka funktionaalisena ryhmänä toimii polymeerinen amiini. Parhaiten kuparin erottaminen onnistuu pH-alueella yli 3,5, edullisesti alueella 3,7 – 4,2. Keksinnön mukaista menetelmää kehitettäessä on myös selvitetty, mitä eri vaiheita ioninvaihtimella tapahtuvaan kuparipoistoon kuuluu.

Kun kuparipoisto ZnSO_4 -liuoksesta suoritetaan käyttämällä piirunkoista kelatoivaa ioninvaihdinta, menetelmän eri vaiheisiin kuuluu ioninvaihtimen emäsesikäsittely, ioninvaihtimen käsittely kuparivapaalla sinkkisulfaattiliuoksella, kuparin poisto epäpuhtaasta väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta kuparille selektiivisellä ioninvaihtimella, kuparin desorptio eli ioninvaihtimen regenerointi ja kuparin saostaminen regenerointiliuoksesta. Ioninvaihtoon perustuva kuparipoisto toteutetaan ioninvaihtokolonneissa ja se on edullista toteuttaa jatkuvatoimisena prosessina.

Kokeissa on todettu, että vapaassa emäsmuodossa olevan ioninvaihtimen kuparikapasiteetti on huomattavasti suurempi kuin happokäsitellyn ioninvaihtimen. Ioninvaihtimen emäsesikäsittely suoritetaan laimealla emäksellä, esim. 0,1 M natriumhydroksidilla. Emäskäsittelyssä neutraloidaan ioninvaihtimeen happoregeneroinnissa jäänyttä happoa. Kyseinen ioninvaihdin on niin selektiivinen hapolle, että esim. kupari- ja sinkkisulfaatti

eivät pysty sitä syrjäyttämään, joten ioninvaihdin täytyy muuttaa näin vapaaseen emäsmuotoon ennen varsinaista latausvaihetta. Emäskäsittelyn edistymistä voidaan seurata mittaamalla kolonnista ulos tulevan liuoksen pH:ta. Emäksen syöttäminen voidaan lopettaa, kun kolonnista tulevan liuoksen pH lähestyy kolonniin syötettävän emäsliuoksen pH:ta. Emäksen syöttämisen jälkeen ioninvaihdin pestään syöttämällä pedin läpi riittävä määrä vettä kuten ioninvaihdinkäsittelyyn normaalisti kuuluu.

Kehiteltäessä kuparinhoitoa ioninvaihtimen avulla todettiin, että valmistajan antama normaali suositus, joka käsittää emäskäsittelyn, kuparinhoiton ja regeneroinnin, ei ollut sellaisenaan sopiva väkevälle sinkkisulfaattiliuokselle. Jos emäskäsittelyn jälkeen ioninvaihtimeen syötetään väkevää sinkkisulfaattiliuosta kuparinhoitoa varten, sinkki alkaa saostua kolonniin emäksisenä sinkkisulfaattina pH:n noustessa. Suoritetuissa kokeissa todettiin, että ennen varsinaista kuparinhoitoa tarvitaan ioninvaihtimen esikäsittely kuparivapaalla sinkkisulfaattiliuoksella, jonka pH on vähintään 2. Käsittely suoritetaan emäskäsittelyn ja sen jälkeisen vesipesun jälkeen. Sen tarkoituksena on ladata vapaassa emäsmuodossa olevaan ioninvaihtimeen sinkkisulfaattia lievästi happamasta liuoksesta ja siten estää seuraavassa, varsinaisessa kuparinhoitovaiheessa liuoksen pH:n nouseminen ja sinkin saostuminen emäksisinä sinkkisulfaatteina tai muina vastaavina yhdisteinä. Tämänkin vaiheen jälkeen on pedin vesipesu, jonka jälkeen peti on valmis varsinaiseen kuparinhoitovaiheeseen.

Kuparinhoitovaiheessa petiin syötetään kuparipitoista sinkkisulfaattiliuosta eli raakaliuosta sopivalla syöttönopeudella ja ioninvaihdin ottaa selektiivisesti talteen kuparin liuoksesta. Liuoksen syöttämistä jatketaan kunnes ioninvaihtimen kuparikapasiteetti on käytetty ja kuparia alkaa tulla pedistä läpi. Varsinaisen kuparinhoitovaiheen jälkeen peti pestään vedellä ja seuraavaksi ioninvaihdin regeneroidaan. Ioninvaihdin poistaa niin tarkkaan kaiken kuparin liuoksesta, että välttämättä koko prosessin liuosvirtaa ei tarvitse käsitellä vaan osavirran käsittely on mahdollista, jos liuokseen

sallitaan jäädä tietty kuparipitoisuus. Tietty kuparipitoisuus liuoksessa on eduksi, jos liuos johdetaan seuraavaksi koboltingpoistoon.

Kuparingpoistovaiheen jälkeinen ioninvaihtimen regenerointi suoritetaan tunnetulla tavalla käsittelemällä sitä laimealla rikkihappoliuoksella, jolloin regenerointiliuoksena saadaan hapan kuparisulfaattiliuos. Liuoksessa voi olla mukana myös pieniä pitoisuuksia seuraavia metalleja: Zn, Na, Mg, K, Ca, Mn, Co, Ni, Cd, ja Pb. Tärkeintä on kuitenkin selektiivisen ioninvaihdon avulla tuottaa liuos, jossa on mahdollisimman vähän sinkkiä. Näin estetään sinkkitappiot liuospuhdistuksen kuparingpoistovaiheessa.

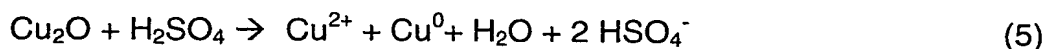
Kuparing poisto regenerointiliuoksesta eli happamasta kuparisulfaattiliuoksesta tapahtuu sulfidisaostuksella. Tällöin kupari ja ainakin osittain myös muut metallit kuten Co, Ni ja Cd saadaan saostettua sulfideinaan käyttämällä reagenssina esimerkiksi natriumsulfidia Na_2S tai jotain muuta sopivaa sulfidia.

On todettu, että ioninvaihtoon perustuvalla menetelmällä on mahdollista poistaa kupari sinkkisulfaattiliuoksesta jopa täydellisesti. Koska käytäntö on kuitenkin osoittanut, että pieni kuparimäärä sinkkisulfaattiliuoksessa edesauttaa kobolting ja kadmiumin erottamista seuraavissa prosessivaiheissa, kannattaa liuokseen jättää tavalla tai toisella osa kuparista.

Sinkkiprosessin raaka-aine kuten sinkkirikaste sisältää usein kloridia. Erityisesti menetelmässä, jossa sinkkirikastetta ei pasuteta vaan se liuotetaan ns. suoraliuotuksena, syntyvälle sinkkisulfaattiliuokselle on useimmiten suoritettava kloridinhoisto ennen kuin liuos johdetaan elektrolyysiin. Kuten tekniikan tason kuvauksessa todettiin, eräs tapa kloridinhoistamiseksi on saostaa se kupari(I)oksidin avulla kuprokloridina CuCl . Nyt on todettu, että sinkkiprosessissa on edullista yhdistää kloridinhoistomenetelmä, jossa kloridi saostetaan kuparingin avulla ja kuparingpoistomenetelmä, joka suoritetaan ioninvaihtimen avulla. Tekniikan tason

julkaisusta käy esille, että osa kloridin poistoon käytetystä kuparista menee liuokseen kaksiarvoisena. Kun kloridinpoistoon yhdistetään kuparinpoisto ioninvaihtimen avulla, syntyvä kaksiarvoinen kupari on helposti poistettavissa liuoksesta muun kuparinpoiston yhteydessä ilman ylimääräistä
 5 sinkkipulverikulutusta. Kloridinpoistomenetelmä on edullinen toteuttaa ioninvaihdolla tapahtuvan kuparinpoiston yhteydessä sekä silloin, kun raakaliuoksen Cl-pitoisuus on alhainen, että myös silloin, kun Cl-pitoisuus on korkea.

10 Kloridinpoisto väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta suoritetaan johtamalla haluttu osa liuoksesta ensin jäähdytykseen. Tämän jälkeen suoritetaan kloridinpoisto tunnetulla tavalla kupari(I)oksidin eli kuparioksiduulin avulla, jolloin kloridi saostuu kuparikloridina. Liuokseen johdetaan myös elektrolyysin paluuhappoa eli rikkihappoliuosta liuoksen pH:n säätämiseksi
 15 alueelle 1,5 – 3,9. Kuparioksiduulia, jota on muodostettu prosessin myöhemmässä vaiheessa, syötetään liuokseen, jolloin seuraavat reaktiot tapahtuvat:



20

Kuten reaktiosta (5) nähdään, rikkihappoisessa liuoksessa tapahtuu Cu_2O :n disproportionaatiota kaksiarvoiseksi kupariksi Cu^{2+} ja elementtikupariksi. Muodostunut kupari saostuu kuten kuparikloridikin. Reaktioista voidaan myös päätellä, että liuoksen kloridinpoistovaiheen jälkeinen kloridipitoisuus määrää
 25 ulostulevan liuoksen Cu^{2+} -pitoisuuden. Jos siis kloridipitoisuus halutaan laskea alhaiseksi, vastaavasti myös kaksiarvoista kuparia syntyy liuokseen. Kloridinpoistosta tulevan ja ioninvaihtimeen johdettavan liuoksen Cu-pitoisuus on edullisesti välillä 500 – 5000 mg/l. Kaksiarvoisen kuparin määrää liuoksessa voidaan säätää säätämällä kloridinpoistovaiheeseen
 30 syötettävän kuparioksiduulin määrää, liuoksen lämpötilaa ja pH:ta. Reaktioiden etenemisnopeus kasvaa, kun kuparioksiduulin määrä liuoksessa on korkea tai kun pH on matala.

Kloridinpoistoa varten liuos on jäähdytettävä lämpötilaan, joka on korkeintaan 45 °C. Kloridinpoisto toimii parhaiten lämpötilassa 30 – 40 °C. Kun liuos on jäähdytetty, se voidaan kloridinpoiston jälkeen johtaa kuparinpoistoon, sillä ioninvaihdin toimii hyvin myös kloridinpoiston lämpötiloissa. Kuparin avulla tapahtuvassa kloridinpoistossa liukenevan kuparin määrä riippuu siitä, kuinka alas liuoksen Cl-pitoisuus halutaan laskea. Edellä kuvattu ioninvaihdin puolestaan toimii hyvin myös korkeassa kuparipitoisuudessa, joten on edullista johtaa kloridinpoistosta tuleva liuos ainakin osittain ioninvaihtimella tapahtuvaan kuparinpoistoon.

Kloridinpoistossa on mahdollista toimia kahdellakin tavalla: Ensinnäkin voidaan ottaa vain osa liuoksesta sivuvirtaan ja poistaa siitä kloridi mahdollisimman alhaiseen pitoisuuteen, 40 – 150 mg/l. Toisena vaihtoehtona on, että johdetaan koko liuosvirtaus kloridinpoiston läpi, mutta poistetaan vain osa kloridista eli Cl-pitoisuus jää tasolle 150 – 200 mg/l. Ensimmäisestä vaihtoehdosta on seurauksena, että liuoksen kuparimäärä nousee selvästi. Toisessa vaihtoehdossa liuosta ei tarvitse jäähdyttää kuin noin lämpötilaan 45 °C, sillä osittainen kloridinpoisto voidaan suorittaa siinäkin lämpötilassa. Kloridinpoiston astetta määriteltäessä pitää myös huomioida se, että seuraavaan liospuhdistusvaiheeseen menevässä liuoksessa on myös mukana kuparia. Siten esimerkiksi ensin mainittu tapa, jonka mukaan vain tietty osa raakaliuoksesta kiertää kloridinpoiston ja ioninvaihdolla tapahtuvan kuparinpoiston kautta, on edullinen. Tällöin osa raakaliuoksesta johdetaan suoraan seuraavaan liospuhdistusvaiheeseen ja tämä osa sisältää siellä tarvittavan kuparin. Kloridinpoistovaiheen kautta kiertävästä liuoksesta voidaan kupari poistaa lähes kokonaan ioninvaihtimen avulla.

Kloridinpoiston yhteydessä muodostuva metallinen kupari jää kuparikloridisakkaan ja kaksiarvoinen kupari on liuoksessa. Syntyvä kuparikloridi-kuparisakka erotetaan liuoksesta ja voidaan käsitellä sopivalla

emäksellä kuten lipeällä, NaOH, kuparikloridin konvertoimiseksi takaisin kuparioksiduuliksi. Muodostettua kuparioksiduulia vastaava sakkamäärä johdetaan takaisin kloridinpoistovaiheeseen. Loppu sakasta poistetaan ja yhdistetään sakkaan, joka syntyy ioninvaihdon sulfidisaostuksen yhteydessä.

- 5 NaCl-pitoinen liuos johdetaan ulos prosessista. Sakka voidaan myös palauttaa takaisin kokonaisuudessaan kuten tekniikan tason mukaisessa patentissa on selitetty. Asiantuntijalle on kuitenkin selvää, että kaikki reaktiot eivät aina ole täysin tasapainossa, joten on edullista poistaa osa sakasta tässä vaiheessa.

10

Kuparikloridin emäskäsittelyssä syntyvä kuparioksiduuli ei aina riitä kaiken kloridin saostukseen ja sitä varten otetaan raakaliuoksesta pieni osa sivuvirtaan, jossa siitä sementoidaan sinkkipulverin avulla metallista kuparia. Kun kupari reagoi edelleen kuparisulfaatin kanssa, muodostuu kuparioksiduulia, joka johdetaan kloridinpoistovaiheeseen:

15



- Kloridinpoistovaiheen ja ioninvaihdolla tapahtuvan kuparinpoistovaiheen yhdistämisellä saavutetaan ainakin seuraavia etuja:

20

- Kloridinpoistovaiheesta tulevan liuoksen lämpötila on ioninvaihtovaiheeseen sopiva.
- Kloridinpoistovaiheessa liuoksen kuparipitoisuus nousee verrattuna raakaliuoksen kuparipitoisuuteen. Liuoksen korkea kuparipitoisuus on edullista ioninvaihtomenetelmälle, mutta perinteisessä menetelmässä se tarkoittaa lisääntynyttä sinkkipulverin kulutusta, ja tätä pyritään kustannussyistä välttämään.
- Kloridinpoistovaiheesta tulevan liuoksen pH on ioninvaihtomenetelmää varten edullisella tasolla, mutta perinteistä kuparinpoistomenetelmää varten liian matala. Kun kuparinpoisto suoritetaan kloridinpoiston jälkeen perinteisellä tavalla, pitää liuoksen pH:ta nostaa ennen kuin se voidaan johtaa sinkkipulverin avulla

25

30

tapahtuvaan kuparinhoistoon. Tämä tarkoittaa jonkin emäksen syöttöä prosessiin, joka taas nostaa tuotantokustannuksia. Ioninvaihtomenetelmä toimii laajoissa pH-rajoissa eikä sen pH-säätö ole niin tarkkaa kuin perinteisessä menetelmässä.

5

KUVALUETTELO

Keksintöä kuvataan vielä kuvan 1 mukaisen virtauskaavion avulla, jossa on esitetty eräs prosessin edullinen suoritusmuoto, kuvassa 2 on esitetty graafisen kuvaajan avulla eri metallien talteenotto-
 10 prosentti sinkkisulfaattiliuoksen pH:n funktiona käyttämällä erästä keksinnön mukaista ioninvaihdinta, kuva 3 esittää sinkin läpäisykäyrää eluointitilavuuden funktiona, kun käytetään erästä keksinnön mukaista ioninvaihdinta, kuvassa 4 nähdään kuparin läpäisykäyrä eluointitilavuuden funktiona, kun
 15 käytettiin kuvien 2 ja 3 mukaista ioninvaihdinta, ja kuva 5 esittää regenerointiliuoksen kupari- ja sinkkipitoisuuksia eluointitilavuuden funktiona.

KEKSINNÖN YKSITYISKOHTAINEN SELOSTUS

20 Kuvassa 1 on esitetty eräs edullinen menetelmä väkevän sinkkisulfaattiliuoksen eli raakaliuoksen kloridin ja kuparinhoiston toteuttamiseksi. Menetelmässä osa liuospuhdistukseen tulevasta raakaliuoksesta johdetaan jäähdytykseen 1, jossa liuos jäähdytetään lämpötilaan 30 - 45 °C. Kloridinhoistoon ohjattavan raakaliuosmäärän suuruus riippuu liuoksen kloridipitoisuudesta siten, että elektrolyysiin menevän liuoksen kloridipitoisuus ei
 25 ole suotavaa olla yli 200 mg/l. Jäähdytyksen jälkeen liuokseen syötetään elektrolyysin paluuhappoa eli rikkihappopitoista liuosta siten, että liuoksen pH on kloridinhoistolle sopivalla alueella. US-patentissa sopivaksi alueeksi oli määritelty pH alle 2,6, mutta olemme todenneet, että toiminta-alue 1,5 – 3,9
 30 on sopiva.

Kloridinpoistovaiheessa 2 liuokseen syötetään kuparioksiduulia Cu_2O , joka saostaa liuoksessa olevan kloridin edellä esitettyjen reaktioiden 4 ja 5 mukaisesti. Muodostuva kuparipitoinen sakka erotetaan liuoksesta kiintoaine-erotuksessa 3. Erotuksessa syntynyt liuos johdetaan kuparinpoistoon ja alite kloridipesuun 4. Pesuvaiheessa kloridit pestään pois sakasta sopivan hydroksidin kuten natriumhydroksidin avulla, jolloin syntyy liukoista natriumkloridia ja kuparioksiduuli-kuparisakkaa. Pesun jälkeen suoritetaan taas kiintoaine-erotus 5. Osa erotuksessa muodostuneesta alitteesta kierrätetään takaisin kloridinpoistoon 2 ja osa poistetaan yhdistettäväksi ioninvaihdinkäsittelyn yhteydessä syntyvään sakkaan (ei tarkemmin kuvassa). NaCl-pitoinen liuos poistetaan prosessista.

Koska kloridipesussa muodostuneen oksiduulin määrä ei riitä kloridinpoistovaiheen koko tarpeeseen, lisatarve täydennetään johtamalla pieni osa raakaliuoksesta toiseen sivuvirtaan. Sivuvirrassa muodostetaan kuparioksiduulia Cu_2O :n saostusvaiheessa 6 saostamalla raakaliuoksen kuparia sinkkipulverin avulla. Muodostunut kuparioksiduuli johdetaan yhdessä kloridipesussa syntyneen oksiduulin kanssa kloridinpoistovaiheeseen 2.

Kloridinpoistovaiheen jälkeisestä kiintoaine-erotuksesta 3 tuleva sinkkisulfaattiliuos johdetaan kuparinpoistovaiheeseen 7, jossa kupari poistetaan ioninvaihtimen avulla. Tarvittaessa liuoksen pH:ta säädetään sopivalla emäslisäyksellä (ei tarkemmin kuvassa). Ioninvaihtovaiheeseen on kuvassa merkitty katkoviivalla eri vaiheet, (emäsesikäsittely, käsittely kuparivapaalla sinkkisulfaattiliuoksella, kuparinpoisto ja regenerointi). Käytännössä edellä kuvatut vaiheet tapahtuvat peräkkäisesti samoissa kolonneissa. Ioninvaihtovaiheesta tuleva kuparivapaa liuos yhdistetään raakaliuokseen, ja yhdistetty liuos syötetään koboltinpoistovaiheeseen 8. Ioninvaihtimen läpi kulkevasta liuoksesta poistetaan kupari lähes täydellisesti, mutta raakaliuoksessa olevan kuparin määrä on koboltinpoistovaihetta varten riittävä. Ioninvaihtovaiheesta tuleva regenerointiliuos johdetaan sulfidisaostukseen.

ESIMERKIT

Esimerkki 1

Suoritetussa kokeessa käytettiin kelatoivaa ioninvaihdinta, jolla on alkyylisilyloitu silikarunko. Esimerkin tapauksessa funktionaalisena ryhmänä on haaroittunut polyetyleni-imiini. Koe suoritettiin huoneen lämpötilassa. Kuvan 2 mukaisissa ioninvaihtimen tasapainokokeissa on käytetty em. ioninvaihdinta. Kuvasta nähdään, että hartsin on erityisen selektiivinen kuparin suhteen pH-alueella 3,5 - 4,2, kun muiden metallien, erityisesti sinkin erottuminen on hyvin vähäistä. Kolonnikokeissa ioninvaihdin muodosti kolonnissa pedin, jonka läpi eri liuoksia ajettiin. Petitilavuudella (BV) tarkoitetaan ioninvaihtopedin kokonaistilavuutta kolonnissa mukaan lukien tyhjän tilan osuus.

Emäs- ZnSO_4 -esikäsitteilyssä happomuotoiseen ioninvaihtimeen ajettiin 0,1 M NaOH:a kunnes kolonnista ulos tulevan liuoksen pH oli 12. Tämän jälkeen ioninvaihdin pestiin noin 8 petitilavuudella vettä ja vesipesun jälkeen ioninvaihtimen läpi ajettiin kuparivapaata ZnSO_4 -liuosta (pH 4,9 ja 7,2 g Zn/l). Esikäsitteilyvaiheen lopuksi ioninvaihdin pestiin noin 8 petitilavuudella vettä. Kuvassa on 3 on esitetty sinkin läpäisykäyrä kolonnista tulleen liuoksen määrän (eluoittilavuus) funktiona, kun petiin syötettiin laimeaa kuparivapaata sinkkisulfaattiliuosta. Kokeissa todettiin, että jos petiin ajetaan väkevää sinkkisulfaattiliuosta (raakaliuosta) heti emäskäsittelyn jälkeen, petiin alkaa muodostua emäksistä sinkkisulfaattia, joka saostuu väkevässä sinkkisulfaattiliuoksessa jo noin pH:ssa 5,5.

25

Laimean sinkkisulfaattiliuosesikäsitteilyn jälkeen petiin syötettiin ZnSO_4 -liuosta, jonka pH oli 4,9 ja sinkkipitoisuus oli 182 g Zn/l ja kuparipitoisuus 624 mg Cu/l. Kuvassa 4 on esitetty kuparin läpäisykäyrä. Kuvasta voidaan havaita, että kupari alkaa tulla läpi kolonnista noin petitilavuuden 28 kohdalla. Tästä nähdään, että emäsregenerointi yhdessä ZnSO_4 -esikäsitteilyn kanssa antaa hyvän kuparikapasiteetin käytetylle ioninvaihtimelle. Sinkin läpäisykäyrää ei ole esitetty, mutta latauksen tulosten mukaan emäsregenerointi ei

30

lisää merkittävästi sinkin adsorptiota ioninvaihtimeen, vaan se alkaa tulla heti läpi pedistä.

Kuvassa 5 on esitetty kuparin ja sinkin pitoisuudet ulostulevassa liuoksessa, kun kuparilla ladattu ioninvaihdin regeneroitiin 1 M H_2SO_4 -liuoksella. Regenerointituloksen perusteella käytetyn ioninvaihtimen kuparikapasiteetiksi laskettiin 37,7 mg Cu/g. Regeneroitaessa sakka liukeni ja kupari tuli ulos regeneroinnin yhteydessä. Kuparin regenerointi ioninvaihtimesta onnistuu erittäin hyvin 1 M H_2SO_4 :lla. Ioninvaihtimella on todettu olevan erinomainen happeuselektiivisyys esimerkiksi kupariin ja sinkkiin verrattuna. Regeneroinnin onnistuminen varmistettiin myös analysoimalla metallien määrät regeneroidussa ioninvaihtimessa.

Esimerkki 2

Liuospuhdistukseen tulevan raakaliuoksen eli sinkkisulfaattiliuoksen kuparipitoisuus on 1000 mg/l ja kloridipitoisuus 200 mg/l. Raakaliuoksesta 63% johdetaan jäähdytykseen kloridinpoistoa varten. Liuos jäähdytetään lämpötilaan 40 °C. Jäähdytettyyn liuokseen johdetaan elektrolyysin paluuhappoa, jonka määrä vastaa 1% koko raakaliuosmäärästä ja tämän avulla liuoksen pH säädetään arvoon 2,9.

Kloridinpoistovaiheessa liuokseen johdetaan myöhemmistä vaiheista tulevaa lietettä, joka sisältää kuparioksiduulia, Cu_2O , kloridien poistamiseksi kuparikloridina. Syötettävässä kuparioksiduulilietteessä olevan kuparin määrä on 22% raakaliuoksessa olevan kuparin määrästä ja liuostilavuus on 19% koko raakaliuoksen määrästä.

Kloridinpoistovaihetta seuraa kiintoaine-erotus, josta saatava liuos johdetaan ioninvaihtimella tapahtuvaan kuparinpoistoon. Kuparinpoistoon menevän liuoksen määrä on tällöin 82% koko raakaliuoksen määrästä, sen kuparipitoisuus on noussut arvoon 1200 mg/l ja kloridipitoisuus laskenut tasolle 140 mg/l. Kiintoaine-erotuksen alitteen määrä on vain 1% raaka-

liuoksen määrästä. Alite johdetaan natriumhydroksidilla tapahtuvaan kloridipesuun, jossa kuparikloridi konvertoidaan kuparioksiduuliksi, metalliseksi kupariksi ja natriumkloridiksi. Syötettävän NaOH:n määrä riippuu tietenkin alitteessa olevan kloridin määrästä. Kloridinpoistovaiheen jälkeen
5 on kiintoaine-erotus, jossa muodostunutta natriumkloridia poistetaan vastaava määrä kuin mitä lipeää syötettiin pesuvaiheeseen. Kiintoaineesta noin puolet poistetaan kierrosta ja toinen puoli johdetaan kloridinpoistoon.

Koska kloridipesun jälkeisestä kiintoaine-erotuksesta tuleva alite sisältää
10 osittain myös elementtikuparia, joka ei reagoi kloridinpoistossa, kierrosta poistetaan kuparin määrää vastaava määrä alitetta. Tämä tarkoittaa myös sitä, että takaisin kloridinpoistoon kierrätettävä osa alitteesta ei riitä poistamaan haluttua kloridimäärää raakaliuoksesta. Riittävän kloridinpoiston aikaansaamiseksi osa raakaliuoksesta, 19% koko raakaliuoksen määrästä,
15 johdetaan kuparioksiduulisaostukseen. Oksiduulisaostusvaiheessa raakaliuoksen kupari konvertoidaan sinkkipulverin avulla yksiarvoiseksi kuparioksidiksi Cu_2O . Tarvittavan sinkkipulverin määrä on noin 1,05-kertainen liuoksessa olevan kuparin määrään nähden. Muodostunut kuparioksiduulisakka johdetaan kloridinpoistoon.

20

Kuparinpoisto raakaliuoksesta tehdään esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Ioninvaihdon tuloksena saadaan liuos, jossa kuparipitoisuus on noin 1 mg/l ja kloridipitoisuus 140 mg/l. Saatu liuos yhdistetään raakaliuokseen ja johdetaan koboltti/nikkelipoistovaiheeseen. Ioninvaihtovaiheen yhteydessä
25 syntynyt kuparisulfidisakka poistetaan kierrosta ja yhdistetään kloridinpoiston kiintoaine-erotuksessa syntyneeseen alitteeseen. Yhdistetty sakka johdetaan johonkin sopivaan kuparin talteenottosysteemiin.

PATENTTIVAATIMUKSET

- 5 1. Menetelmä kuparin poistamiseksi sinkin elektrolyyttiseen valmistukseen menevästä, kloridia sisältävästä väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta eli raakaliuoksesta ioninvaihtimen tai muun selektiivisen erotusmateriaalin avulla, **tunnettu** siitä, että ainakin osa raakaliuoksesta johdetaan kuparinhoistoon, joka tapahtuu silikarunkoisen ioninvaihtimen tai muun selektiivisen kiinteän erotusmateriaalin avulla, jonka funktionaalisena ryhmänä toimii polymeerinen amiini, ja liuos, 10 josta kupari on poistettu, johdetaan liuospuhdistuksen seuraavaan vaiheeseen.
- 15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihdin tai selektiivinen erotusmateriaali on kelatoiva ja sillä on alkyylisilyloitu piirunko.
- 20 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihtovaihe muodostuu ioninvaihtimen tai muun selektiivisen erotusmateriaalin emäsesikäsittelystä, käsittelystä kuparivapaalla sinkkisulfaattiliuoksella, kuparinhoistosta, ioninvaihtimen regeneroinnista ja kuparin erottamisesta regenerointiliuoksesta.
- 25 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että raakaliuoksen sinkkipitoisuus on luokkaa 30 – 200 g/l.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparinhoistoon johdettavan raakaliuoksen kuparipitoisuus on luokkaa 100 – 2000 mg/l.
- 30 6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihtimen käsittely suoritetaan kuparivapaalla sinkkisulfaattiliuoksella, jonka pH on ainakin 2.

7. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparinhoito ioninvaihtimella tapahtuu pH-arvossa yli 3,5.
- 5 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparinhoito ioninvaihtimella tapahtuu pH-arvossa 3,7 – 4,2.
9. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparin erotus regenerointiliuoksesta suoritetaan sulfidisaostuksena.
- 10 10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihtimen tai selektiivisen erotusmateriaalin funktionaalisena ryhmänä toimiva polymeerinen amiini on polyetyleni-imiini.
- 15 11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ennen ioninvaihdolla tapahtuvaa kuparinhoitoa ainakin osa raakaliuoksesta johdetaan kloridinhoitovaiheeseen.
- 20 12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ennen kloridinhoitoa raakaliuos jäädytetään lämpötilaan korkeintaan 45 °C.
- 25 13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ennen kloridinhoitoa raakaliuoksen pH säädetään alueelle 1,5 – 3,9.
14. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kloridinhoito suoritetaan kupari(I)oksidin, kuparioksiduulin avulla, jolloin liuoksen kloridi saostuu kuparikloridina.
- 30 15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparikloridi erotetaan liuoksesta ja konvertoidaan emäksen avulla

uudelleen kuparioksiduuliksi, joka ainakin osittain johdetaan takaisin kloridinpoistoon.

- 5 16. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että osa raakaliuoksesta johdetaan kuparioksiduulisaostukseen, jossa liuoksen kupari saatetaan reagoimaan sinkkipulverin kanssa kuparioksiduulin muodostamiseksi, ja syntynyt Cu_2O johdetaan kloridinpoistovaiheeseen.
- 10 17. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kloridinpoistovaiheesta kuparinpoistoon johdettavan liuoksen kuparipitoisuus on luokkaa 500- 5000 mg/l.
- 15 18. Menetelmä kuparin ja kloridin poistamiseksi sinkin elektrolyyttiseen valmistukseen menevästä, kloridia sisältävästä väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta eli raakaliuoksesta, **tunnettu** siitä, että ainakin osa raakaliuoksesta johdetaan jäähdytykseen, jossa liuos jäähdytetään lämpötilaan 30 - 45 °C ja pH säädetään alueelle 1,5-3,9, jonka jälkeen jäähdytetty liuos johdetaan kloridinpoistoon, joka
20 suoritetaan kupari(I)oksidin, Cu_2O , avulla, jolloin liuoksen kloridi saostuu kuparikloridina; kuparikloridi erotetaan liuoksesta ja liuos johdetaan ainakin osittain kuparinpoistoon, joka tapahtuu silikarunkoisen ioninvaihtimen tai muun selektiivisen kiinteän erotusmateriaalin avulla, jonka funktionaalisena ryhmänä toimii
25 polymeerinen amiini, ja jolloin ioninvaihtovaihe muodostuu ioninvaihtimen emäsesikäsittelystä, käsittelystä kuparivapaalla sinkkisulfaattiliuoksella, kuparinpoistosta, ioninvaihtimen regeneroinnista ja kuparin erottamisesta regenerointiliuoksesta; liuos, josta kloridi ja kupari on poistettu, johdetaan liuospuhdistuksen seuraavaan
30 vaiheeseen.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparikloridi erotetaan liuoksesta ja konvertoidaan emäksen avulla uudelleen kuparioksiduuliksi, joka ainakin osittain johdetaan takaisin kloridinpoistoon.
- 5
20. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että osa raakaliuoksesta johdetaan kuparioksiduulisaostukseen, jossa liuoksen kupari saatetaan reagoimaan sinkkipulverin kanssa kuparioksiduulin muodostamiseksi, ja syntynyt Cu_2O johdetaan kloridinpoistovaiheeseen.
- 10
21. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihdin tai selektiivinen erotusmateriaali on kelatoiva ja sillä on alkyylisilyloitu piirunko.
- 15
22. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että raakaliuoksen sinkkipitoisuus on luokkaa 30 – 200 g/l.
23. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparinpoistoon johdettavan liuoksen kuparipitoisuus on luokkaa 500 – 5000 mg/l.
- 20
24. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihtimen käsittely suoritetaan kuparivapaalla sinkkisulfaattiliuoksella, jonka pH on ainakin 2.
- 25
25. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparinpoisto ioninvaihtimella tapahtuu pH-arvossa yli 3,5.
26. Patenttivaatimuksen 25 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparinpoisto ioninvaihtimella tapahtuu pH-arvossa 3,7 – 4,2.
- 30

27. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparin erotus regenerointiliuoksesta suoritetaan sulfidisaostuksena.

5 28. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihtimen tai selektiivisen erotusmateriaalin funktionaalisena ryhmänä toimiva polymeerinen amiini on polyetyleni-imiini.

10

15

TIIVISTELMÄ

Menetelmän tarkoituksena on poistaa kuparia selektiivisesti väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta ioninvaihdon avulla. Menetelmän avulla voidaan oleellisesti vähentää sinkkipulverin käyttöä sinkkisulfaattiliuoksen liuospuhdistuksen yhteydessä. Menetelmä on yhdistettävissä liuospuhdistuksen osavaiheena tapahtuvaan kloridien poistoon.

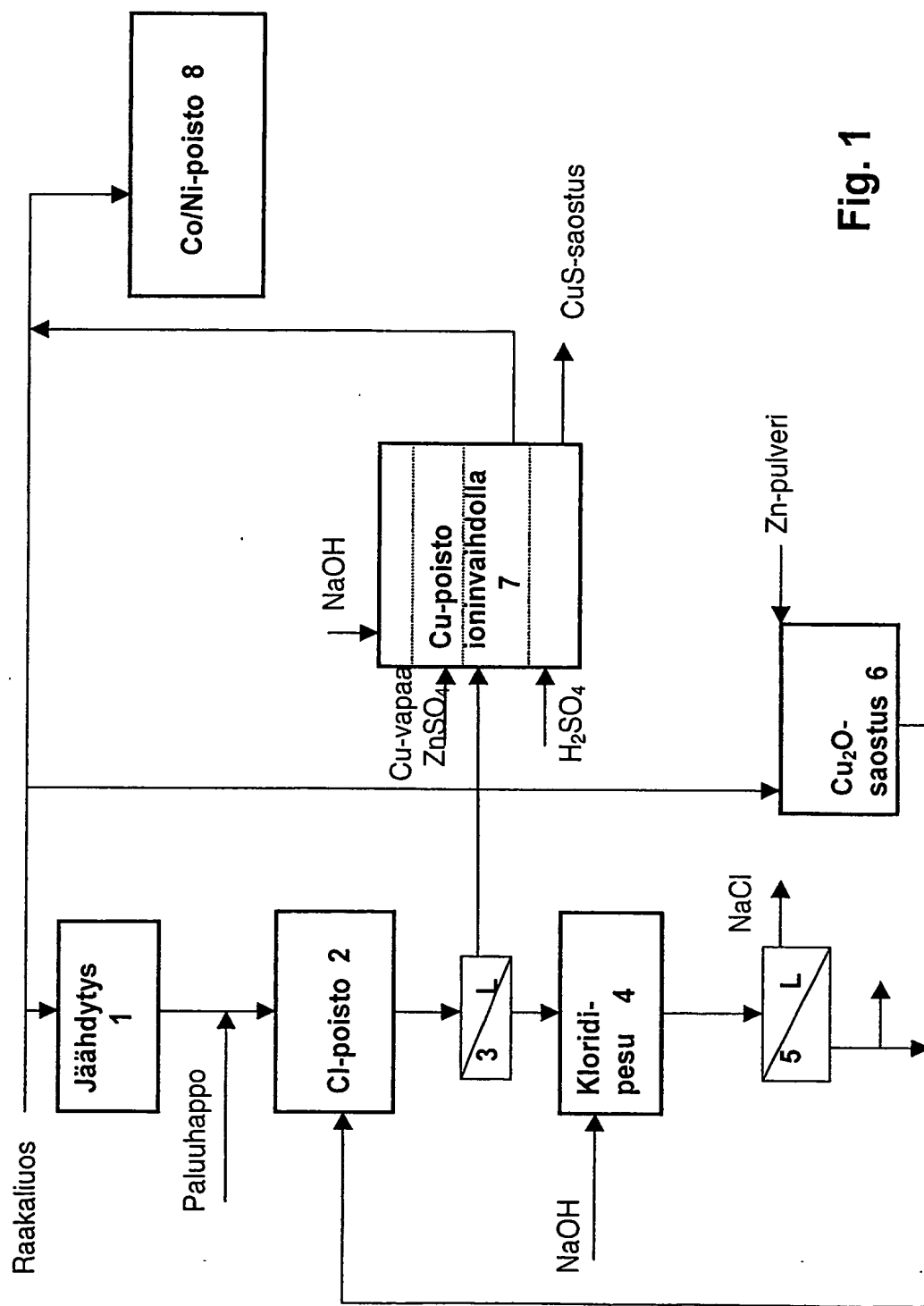


Fig. 1

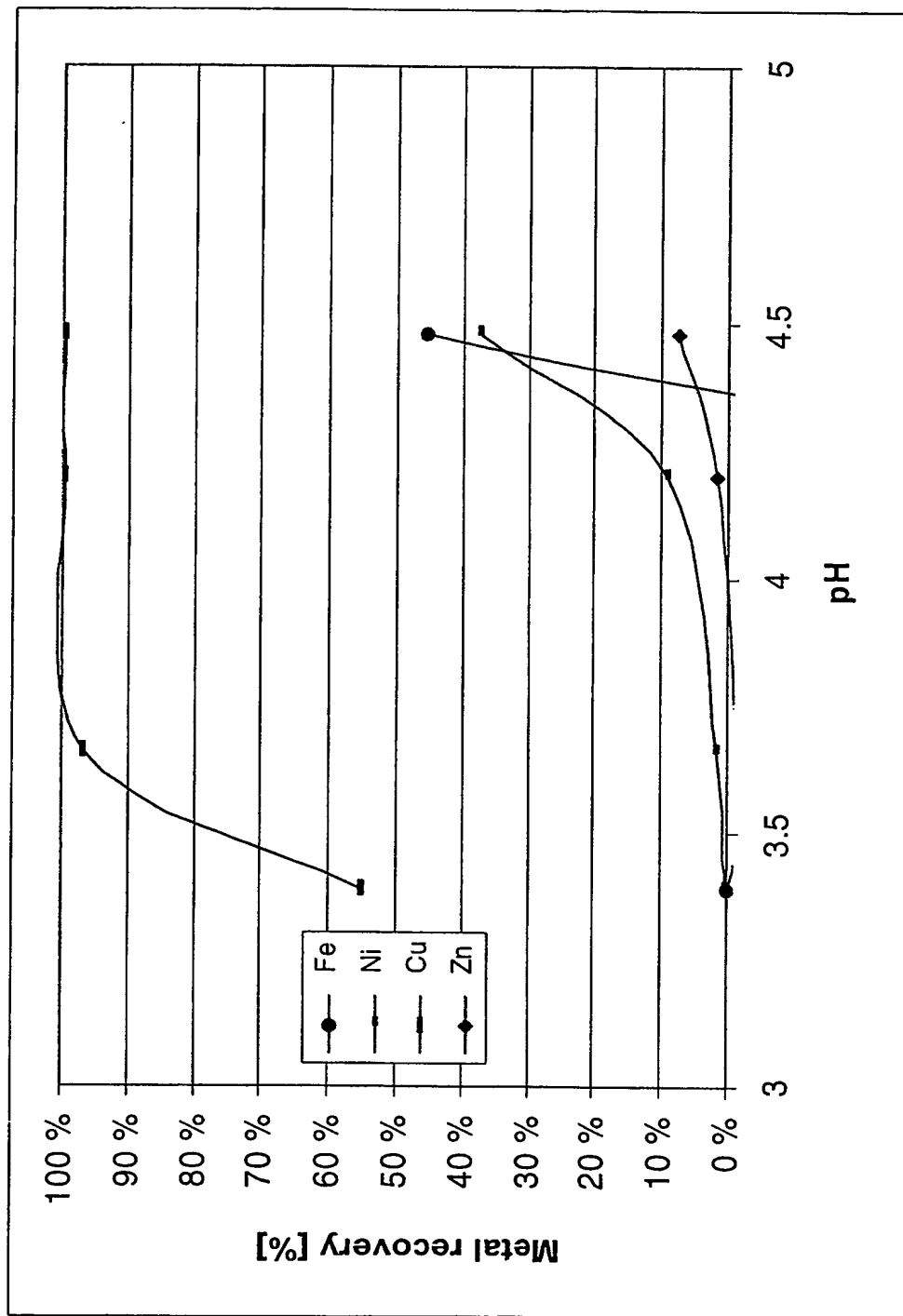
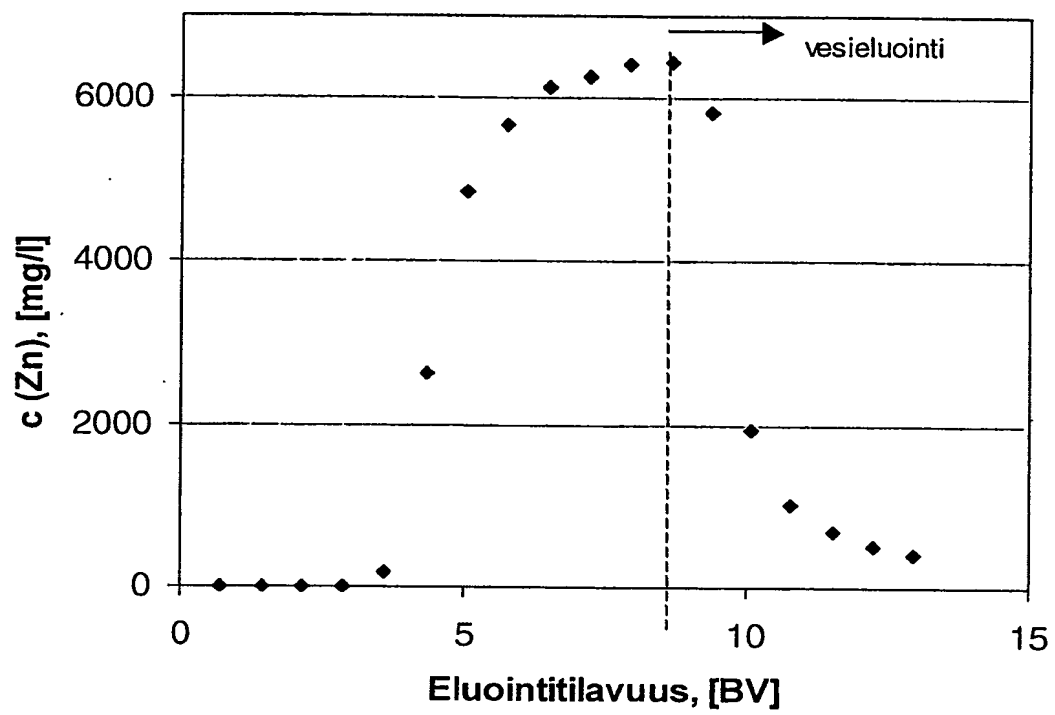


Fig. 2

**Fig. 3**

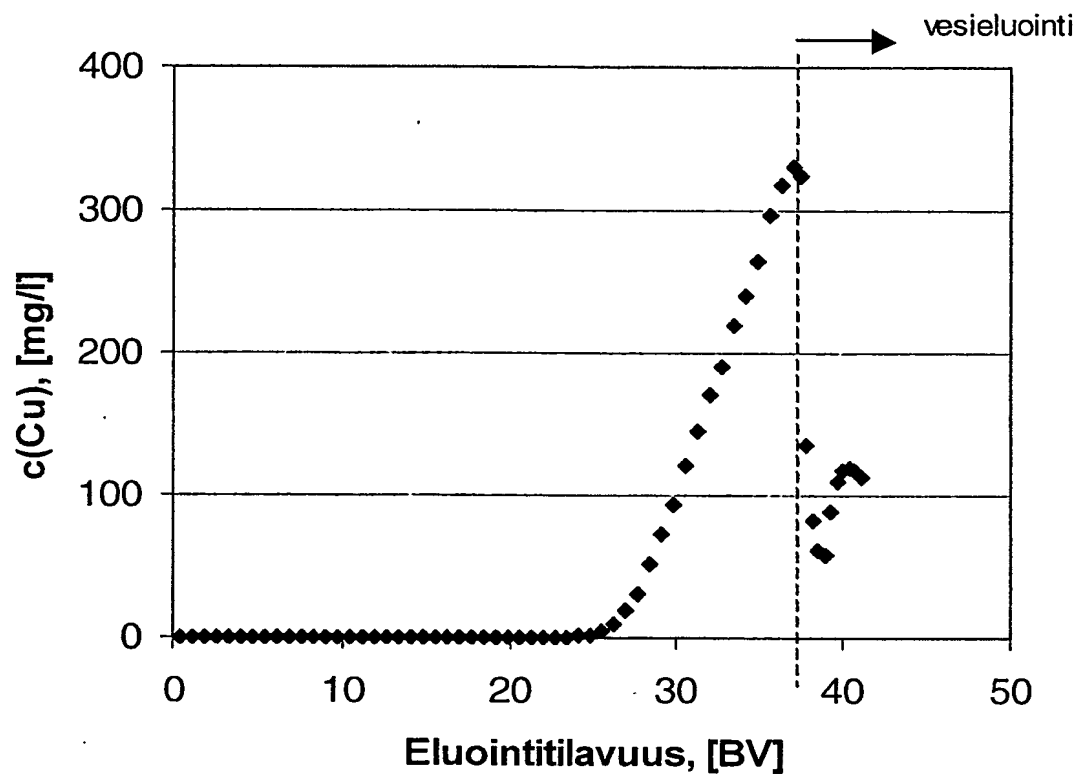
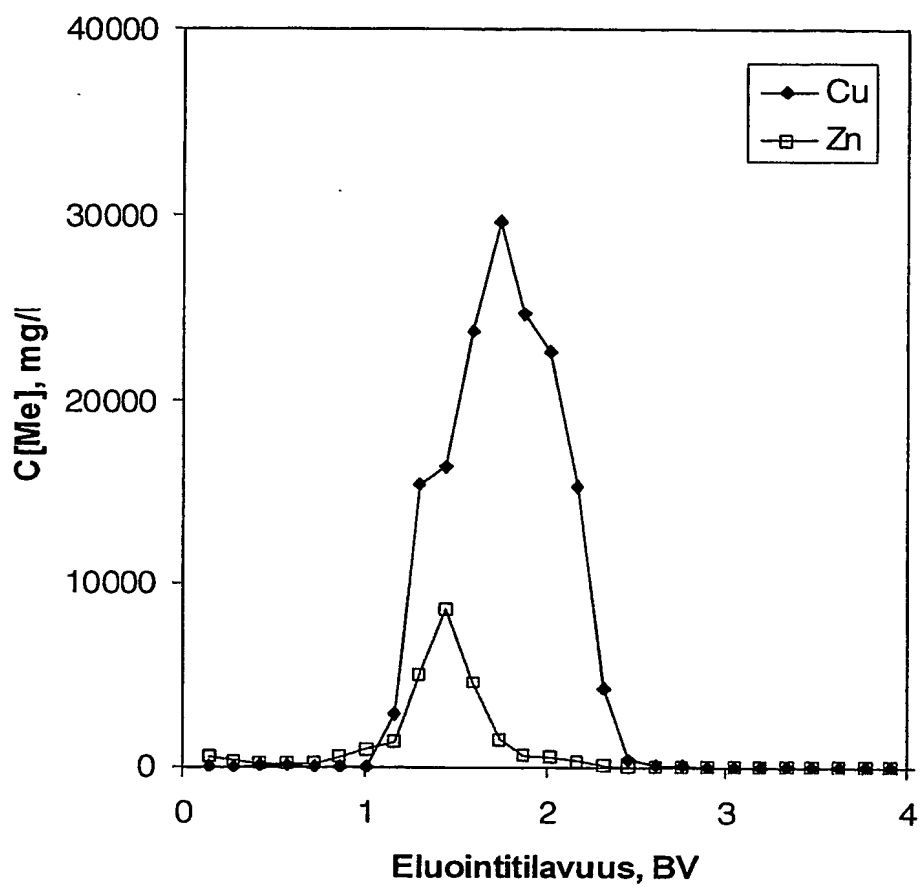


Fig. 4

**Fig. 5**

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FI04/000629

International filing date: 22 October 2004 (22.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FI
Number: 20031615
Filing date: 07 November 2003 (07.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 26 November 2004 (26.11.2004)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse